

Tatjana Tomić, Nada Uzorinac, Dunja Šeremešić, Vinko Rukavina

ISSN 0350-350X

GOMABN 50, 2, 157-164

Stručni rad / Professional Paper

UDK 547.652 : 665.753.2 : 543.42 : 543.544.5.068.7 : .001.37

## **USPOREDNO ISPITIVANJE SADRŽAJA NAFTALENA U GORIVU ZA MLAZNE MOTORE HPLC I UV METODAMA**

### **Sažetak**

*Kvantitativni podatak o sadržaju aromatskih ugljikovodika važan je za razumijevanje utjecaja pojedinog tehnološkog procesa u preradi nafte na proizvodnju različitih komercijalnih tekućih naftnih goriva, a poznavanjem sastava aromata moguće je predvidjeti kvalitetu i ekološku prihvatljivost određenog naftnog proizvoda. Naftaleni su di-aromska skupina ugljikovodika koja, za razliku od mono-aromata, jako doprinosi dimljenju i čađenju goriva za mlazne motore te se stoga njihov sadržaj redovito prati.*

*U radu je prikazano poboljšanje postojećeg postupka ispitivanja naftalena u gorivima za mlazne motore suvremenom standardnom analitičkom tehnikom. Izvedeno je usporedno ispitivanje sadržaja naftalena u uzorcima goriva UV spektrofotometrijom koju propisuje INA norma i tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) te su izračunati testovi signifikantnosti. Eksperimentalnim i računskim ispitivanjima ustanovljeno je da su dobiveni rezultati usporedivi.*

## **COMPARISON TEST OF NAPHTHALENE CONTENT IN JET FUELS USING HPLC AND UV METHODS**

### **Abstract**

*The quantity information on the content of aromatic hydrocarbons is important for understanding the influences of a particular technological process in oil refining on the production of different commercial liquid fuels. When familiar with the composition of aromates we can determine the quality and ecological acceptability of a certain petroleum product. Naphthalenes are di-aromatic hydrocarbons which, as oppose to mono-aromates, abundantly contribute to fuming and sooting of fuel for jet engines so their content is continually monitored.*

*The paper presents the improvement of the existing test method for naphthalene by modern standard analytical technique. The comparison test of naphthalene content in jet fuel samples was performed by UV spectrophotometry regulated by an INA norm and high performance liquid chromatography (HPLC). The tests of significance were calculated for both methods.*

## Uvod

Kvaliteta izgaranja goriva za mlazne motore (u daljnjem radu: goriva) uvelike ovisi o njihovom ugljikovodičnom sastavu. Goriva s visokim sadržajem parafina imaju bolja svojstva izgaranja dok goriva s visokim sadržajem aromatskih ugljikovodika (aromata), posebno naftalena i lakih policikličkih ugljikovodika, imaju posebno loša svojstva izgaranja i veću tendenciju stvaranja čestica čađe i dima pri izgaranju [1,2]. Stoga se INA normom propisuje određivanje kvalitete izgaranja goriva: ogrjevnu vrijednost, praćenje tendencije dimljenja goriva, određivanje sadržaja naftalena i ukupnih aromatskih ugljikovodika. Maksimalno dopušten volumni udio naftalena u gorivima iznosi 3,00 %. Osim na kvalitetu samog goriva, ugljikovodični sastav i sadržaj aromata utječu i na stupanj zagađenja atmosfere. Izgaranjem policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) nastaju toksični, kancerogeni i mutageni spojevi. Svi ti razlozi utječu na razvoj novih i poboljšanje postojećih analitičkih metoda određivanja sadržaja aromatskih ugljikovodika u avionskim gorivima.

U radu su uspoređene dvije metode određivanja sadržaja naftalena u gorivima: UV spektrofotometrijska metoda ASTM D 1840 propisana INA normom i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti normalnih faza (NP HPLC) koja je danas standardna metoda određivanja sadržaja pojedinačnih aromatskih grupa u naftnim produktima [3]. Izrađeni su statistički testovi signifikantnosti,  $F$ - i  $t$ -test.  $F$ -testom se uspoređuju procjene standardnih odstupanja dviju metoda da bi se uočilo postoji li među njima statistički signifikantna razlika, a računa se prema sljedećem izrazu:

$$F = \frac{(SD_1)^2}{(SD_2)^2} \quad (1)$$

gdje su  $SD_1$  i  $SD_2$  standardna odstupanja oba mjerenja. Ako ne postoji statistički signifikantna razlika u preciznosti dva niza mjerenja, moguće je usporediti aritmetičke srednje vrijednosti tih nizova statističkim  $t$ -testom.  $t$ -Testom se uspoređuju aritmetičke srednje vrijednosti dvaju nizova mjerenja, a provodi se kako bi se ispitalo imaju li dva skupa mjerenja istu srednju vrijednost. Izraz za izračunavanje je:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{SD} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad (2)$$

gdje su  $\bar{x}_1$  i  $\bar{x}_2$  aritmetičke sredine rezultata mjerenja, a  $N_1$  i  $N_2$  broj izvedenih mjerenja.

Standardno odstupanje,  $SD$ , dvaju nizova izračunava se prema izrazu:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (3)$$

## Eksperimentalni dio

### 1. HPLC metoda

#### a) Instrumentacija i radni uvjeti

HPLC ispitivanja su izvedena na tekućinskom kromatografu tvrtke Varian. Instrument na kojem su izvedene HPLC analize, sastoji se od sljedećih modula: visokotlačna pumpa (Varian 9012 Q), autosampler (Varian ProStar 410), kolonski dio, detektor indeksa loma, RID (Varian 9040), računalna jedinica s programom za sakupljanje i obradu podataka. U kolonskom dijelu smještena je kromatografska kolona na kojoj se odvija separacija komponenata uzorka. Kolona je punjena polarnim sorbensom, amino modificiranim silika gelom ( $\text{NH}_2$  Zorbax, Agilent,  $4,6 \times 250$  mm,  $5 \mu\text{m}$ ), a smještena je u termostatskom bloku koji osigurava stabilnost temperature u području od  $20$  do  $40$  °C. Radni uvjeti kromatografskih ispitivanja dani su u tablici 1.

Tablica 1: Radni uvjeti kromatografskih ispitivanja (HPLC)

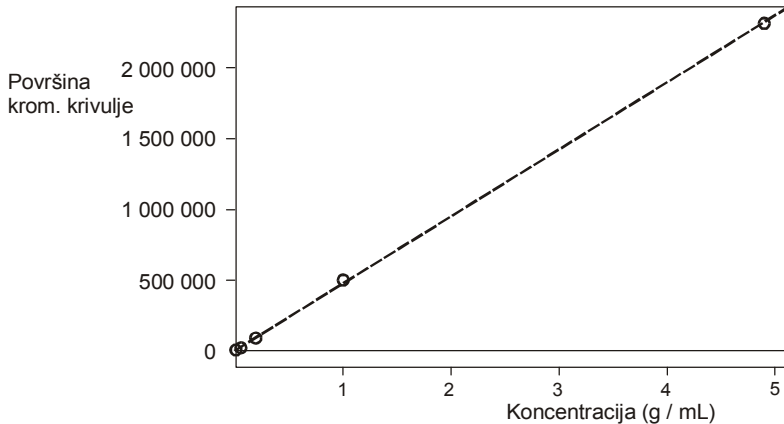
pokretna faza	n-heptan, kromatografske čistoće (pokretna faza se otplinjava helijem)
brzina pokretne faze	0,8 ml/min
trajanje analize	15 min
temperatura kolone	27 °C

#### b) Kalibracija

Kalibracija je izvedena metodom vanjskog standarda, a kao kalibracijski standard za naftalene je korišten 1-metilnaftalen. Kalibracijski standard za monoaromske ugljikovodike je o-k silen. Kalibracija je izvedena u 4 kalibracijske razine te je dobiven pravac (slika 1) s koeficijentom korelacije većim od 0,999.

#### c) Analiza uzorka

Određeni volumen uzorka goriva razrijeđen je n-heptanom, a otopina je filtrirana kroz filter veličina pora od  $0,45 \mu\text{m}$  kako bi se uklonile neotopljene čestice. Uzorak je injektiran na kolonu i preko računalnog programa je izračunat volumni udio naftalena u uzorku goriva.



Slika 1: Kalibracijski pravac, HPLC metoda

## 2. UV/Vis metoda

### a) Instrumentacija i radni uvjeti

UV/Vis ispitivanja su izvedena na spektrofotometru Lambda 20 tvrtke Perkin Elmer koji se sastoji od mjernog instrumenta i računala. Radni uvjeti mjerenja na spektrofotometru dani su u tablici 2.

Tablica 2: Radni uvjeti, UV/VIS metoda

snimanje apsorpcijskog spektra	područje valne duljine 285 nm
izvor zračenja	deuterijska lampa
svjetlosni put radne kivete	1 cm
svjetlosni put referentne kivete	1 cm
otapalo	izo-oktan, p.a.

### b) Kalibracija

Umjesto izravne kalibracije s uzorcima poznate strukture naftalena, za vrijednost prosječne apsorptivnosti C10 do C13 naftalena na 285 nm uzeta je vrijednost od 33,7 L/g cm (tablična vrijednost za prosječnu apsorptivnost naftalena) [4].

### c) Analiza uzorka

Uzorak goriva razrijeđen je u šest koncentracijskih razina kojima se izmjeri apsorbcija. Za izračun masene koncentracije naftalena uzimaju se apsorbcije koje su unutar raspona od 0,2-0,8 za maksimalnu obnovljivost rezultata (prihvatljiva razrjeđenja):

$$w(\text{naftalena}) = \left[ \frac{(A \times K)}{(33,7 \times W)} \right] \times 100 \% \quad (4)$$

gdje su:  $w$ , maseni udio, %,  $A$  korigirana apsorbcija mjerenog razrjeđenja,  $K$  [l] ekvivalentan volumen otapala (razrjeđenje u jednom koraku), i  $W$  [g] masa uzorka.

Izračunat je maseni udio naftalena u svakom prihvatljivom razrjeđenju te je kao krajnji rezultat uzeta njihova srednja vrijednost. Volumni udio izračuna se prema:

$$\varphi (\text{naftalena}) = M \times (B / C) \% \quad (5)$$

gdje su:  $\varphi$  [%], volumni udio,  $M$ , maseni udio naftalena,  $B$ , relativna gustoća uzorka pri 15 °C,  $C$ , relativna gustoća naftalena (1,00 g/cm<sup>3</sup> pri 15 °C).

## Rezultati i rasprava

Kako bi se statističkim testovima usporedile dvije metode određivanja naftalena, napravljen je set od 10 mjerenja istog uzorka goriva. Za svaku od metoda izračunate su vrijednosti standardnih odstupanja (SD) i relativnih standardnih odstupanja (RSD). Dobiveni rezultati dani su u tablici 3.

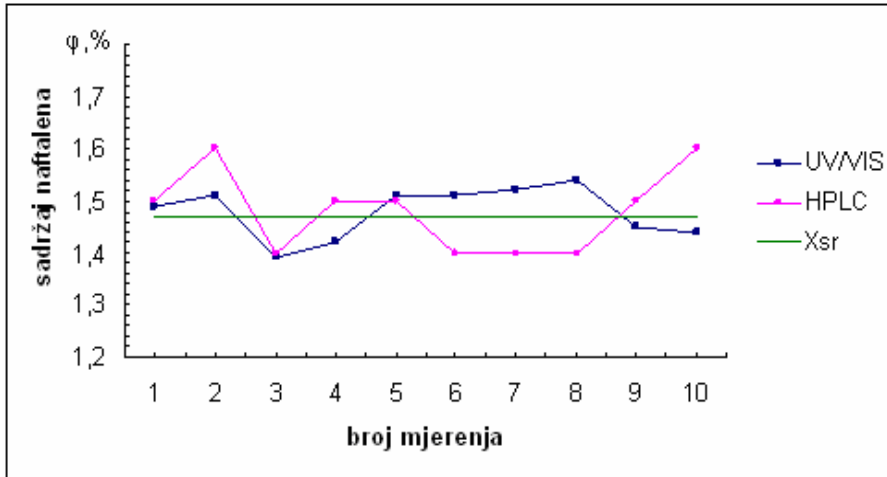
Tablica 3: Ponovljivost UV/VIS i HPLC metoda

Metoda	UV/Vis	HPLC
Broj mjerenja	$\varphi$ , %	$\varphi$ , %
1.	1,5	1,5
2.	1,5	1,6
3.	1,4	1,4
4.	1,4	1,5
5.	1,5	1,5
6.	1,5	1,4
7.	1,5	1,4
8.	1,5	1,4
9.	1,5	1,5
10.	1,4	1,6
$x_{sr}$	1,47	1,48
SD	0,048	0,079
RSD	3,286	5,330

Nakon određivanja standardnih odstupanja, pristupilo se provedbi  $F$ -testa. Izračunati su kvadrati standardnih odstupanja, a njihov omjer uspoređen je s tabličnom vrijednošću. Procijenjena standardna odstupanja deset paralelnih ispitivanja iznosila su 0,0483 za UV/Vis metodu te 0,0789 za HPLC metodu, a izračunata  $F$ -vrijednost iznosila je 0,375. Usporedbom izračunate s tabličnom  $F$ -vrijednosti koja iznosi 3,18 može se utvrditi, uz 95 %-tnu vjerojatnost, da nema značajne razlike u preciznosti ovih dviju metoda.

S obzirom da ne postoji statistički signifikantna razlika u preciznosti dva niza mjerenja, moguće je usporediti aritmetičke srednje vrijednosti tih nizova statističkim  $t$ -testom. Prvo je izračunato standardno odstupanje, SD (jednadžba 3), koje za ova dva niza mjerenja iznosi 0,0707.

Za 10 paralelnih UV/Vis i HPLC ispitivanja eksperimentalna  $t$ -vrijednost iznosi 0,316. Usporedbom s tabličnom  $t$ -vrijednosti koja iznosi 2,101 (uz 95 % vjerojatnost) može se zaključiti da nema značajnih odstupanja u rezultatima dobivenim ovim dvjema metodama, tj. da su rezultati UV/Vis i HPLC metoda usporedivi. Kako bi se potvrdile sve navedene pretpostavke, izvedeno je mjerenje 12 različitih uzoraka goriva, a dobiveni rezultati dani su u tablici 4.

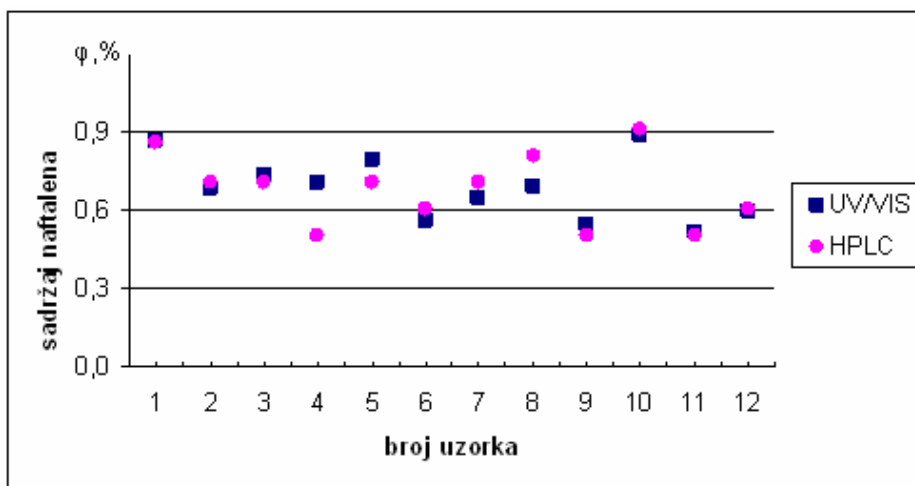


Slika 2: Rezultati mjerenja za obje ispitane metode

Tablica 4: Rezultati usporednog ispitivanja različitih goriva

Broj uzorka	UV/Vis $\varphi$ , %	HPLC $\varphi$ , %	$\Delta$
1.	0,86	0,85	0,01
2.	0,68	0,7	-0,02
3.	0,73	0,7	0,03
4.	0,70	0,5	0,20
5.	0,79	0,7	0,09
6.	0,56	0,6	-0,04
7.	0,64	0,7	-0,06
8.	0,69	0,8	-0,11
9.	0,54	0,5	0,04
10.	0,88	0,9	-0,02
11.	0,51	0,5	0,01
12.	0,59	0,6	-0,01

Iz grafički prikazanih rezultata (slika 3) jasnije se može uočiti da su prisutna odstupanja vrlo mala. Razlike u rezultatima mogu se smatrati slučajnima i bez većeg statističkog značenja.



Slika 3: Rezultati usporednog ispitivanja različitih goriva

Pojedina veća odstupanja rezultata (uzorci br. 4 i 8, na slici 3) mogu se objasniti utjecajem kontroliranih čimbenika poput uvjeta čuvanja analita, utjecaja metode analize, samog analitičara te vremena između uzorkovanja i izvođenja analiza. Kako bi se odstupanja smanjila potrebno je smanjiti utjecaj kontroliranih čimbenika u mjeri u kojoj je to moguće. Svaka od primijenjenih analitičkih tehnika ima svoje prednosti i ograničenja. Za izvođenje HPLC metode potrebna je skupa i kompleksna instrumentacija, a obrada podataka izvodi se složenim računalnim programima. No, vrijeme trajanja analiza je kratko, za analizu je potrebna vrlo mala količina uzorka, a sama predobrada uzorka je jednostavna. Efikasnost analize je velika pa se osim naftalena u uzorku može pratiti i sadržaj ostalih aromatskih grupa te sadržaj policikličkih i ukupnih aromata. Stoga se upravo HPLC tehnika sve više uvodi u analize naftnih proizvoda. UV/Vis metoda je propisana za određivanje sadržaja naftalena u gorivima za mlazne motore sukladno važećoj INA normi. To je analitička metoda čije je izvođenje i instrumentacija jednostavna i laka za održavanje. Uz pravilan analitički pristup i uz provođenje principa dobre laboratorijske prakse postiže se i dobra reproducibilnost rezultata. No, zbog potrebnog višestrukog razrjeđivanja ispitivanog uzorka dolazi do mogućnosti smanjenja točnosti. Neophodni su velika stručnost i iskustvo analitičara kako bi se utjecaj pogreške razrjeđivanja na mjerni rezultat smanjio. Zbog tih razloga kao i zbog duže pripreme uzorka i vremena trajanja analize javila se potreba za razvojem novih analitičkih postupaka određivanja sadržaja naftalena.

## Zaključak

U radu je opisana usporedba dviju analitičkih metoda određivanja sadržaja naftalena u gorivima za mlazne motore: UV/Vis (važeca prema INA normi) i alternativna HPLC metoda. Premda su mehanizmi određivanja različiti, usporednim ispitivanjima ustanovljena su mala odstupanja rezultata. Statističkim testovima signifikantnosti (*F*- i *t*- test) utvrđeno je da su rezultati UV/Vis i HPLC metoda usporedivi. S obzirom na dobivene rezultate usporedbe te u radu navedene prednosti HPLC metode, trebalo bi razmotriti mogućnost njenog uvrštavanja u INA normu.

## Literatura/References

1. Bernabei M., Reda R., Galiero R., Bocchinfuso G., J. Chromatogr. A 985 (2003) 197-203.
2. Wartel M., Burns I., Faccineto A., Pauwels J.-F., Mercier X., Desgroux P., Proceeding of the European Combustion Meeting 2009, 14.-17. April 2009.
3. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates - high performance liquid chromatography method with refractive index detection, ASTM D 6379.
4. Standard test method for naphtalene hydrocarbons in aviation turbine fuels by ultraviolet spectrophotometry, ASTM D 1840.

UDK	ključne riječi	key words
547.652	naftalen	naphtalene
665.753.2	mlazno gorivo	jet fuel
543.42	spektrometrija UV/VIS	spectrometry UV/VIS
543.544.5.068.7	tekućinska kromatografija visoke razlučivosti	high performance liquid chromatography HPLC
.001.37	gledište komparativne evaluacije	comparative evaluation viewpoint

## Autori/Authors

Dr. sc. Tatjana Tomić, dipl. ing., Nada Uzorinac, ing., Dunja Šeremešić, dipl. ing., Vinko Rukavina, dipl. ing.

E-mail: tatjana.tomic@ina.hr

INA Industrija nafte d.d., Centralni ispitni laboratorij; Lovinčićeva b.b., Zagreb

## Primljeno/Received

01.10.2010.

## Prihvaćeno/Accepted

05.5.2011.